



KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020025480 A
(43)Date of publication of application: 04.04.2002

(21)Application number: 1020000057336
(22)Date of filing: 29.09.2000
(30)Priority: ..

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.
(72)Inventor: JANG, YUN HAN
KANG, SUN SEON
KIM, SEONG HUN

(51)Int. Cl. H01M 4/02

(54) ANODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY PREPARED BY USING THE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: An anode active material composition and a lithium secondary battery prepared by using the composition are provided, to inhibiting the swelling of a battery by consuming the hydrogen gas generated when the battery is leaved at high temperature or is charged. CONSTITUTION: The anode active material composition comprises an anode active material; a conductive material; a binder; a solvent; and 0.3~3 wt% of a hydrogen storage alloy. Preferably the hydrogen storage alloy is AB2-series or AB5-series alloy, and/or is multiphase structured. The particle size of the hydrogen storage alloy is less than 200 mesh. The lithium secondary battery comprises an anode containing an anode active material layer formed on a current collector and prepared by using the anode active material composition; a cathode containing a cathode active material formed on a current collector; and an organic electrolyte containing an organic solvent and a lithium salt.

copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20000929) .
Notification date of refusal decision ()
Final disposal of an application (rejection)
Date of final disposal of an application (20030221)
Patent registration number ()
Date of registration ()
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. 7
H01M 4/02

(11) 공개번호 특2002 -0025480
(43) 공개일자 2002년04월04일

(21) 출원번호 10 -2000 -0057336
(22) 출원일자 2000년09월29일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
김순택
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 강순선
충청남도천안시성성동508번지
장윤한
경기도화성군동탄면산척1리562 -1산천보건진료소
김성훈
충청남도천안시성성동508번지

(74) 대리인 이영필
최홍수
이해영

심사청구 : 있음

(54) 에노드 활물질 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 리튬2차 전지

요약

본 발명은 에노드 활물질 조성물 및 리튬 2차 전지에 관한 것으로서, 에노드 활물질, 도전제, 결합제, 용매 및 수소저장 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 에노드 활물질 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 리튬 2차 전지를 제공한다. 본 발명에 따른 에노드 활물질 조성물로 제조된 에노드를 구비하는 리튬 2차 전지는 수소저장합금에 의해 고온방치 또는 충전시에 발생하는 수소가스가 소비되어 전지의 팽창(swelling) 현상을 억제시킬 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 애노드 활물질 조성물 및 이를 이용하여 제조되는 리튬 2차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는, 충전 또는 고온 방전시에 발생하는 수소가스를 소비할 수 있는 애노드를 포함으로써 전지 내부의 가스량이 감소되어 전지의 스웰링 현상이 억제되는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

리튬 이차 전지는 통상적으로 리튬-함유 금속의 산화물을 포함하는 캐소드, 금속 리튬, 리튬 합금 또는 탄소재를 포함하는 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재되는 선택제이터를 포함하는 전지 조립체에 리튬염과 비수계 유기용매로 이루어진 전해액이 함침되어 형성된다. 이러한 리튬 이차 전지의 성능 시험 중에 80 내지 90°C에서 방전한 후의 형의 변화를 측정하여 일정한 범위 내에 들 것을 요구하는 시험이 있다.

그러나, 리튬 이차 전지의 전해액으로 사용되는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, γ-부티로락톤, 1,3-디옥솔란, 디메톡시에탄, 디메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 디메틸설폭사이드 및 폴리에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등과 같은 비수계 유기용매는 고온 방전시 기화되어 수소가스 등을 다량 발생시켜 전지의 두께를 증가시켜 상술한 바와 같은 시험에서 범위를 벗어나게 만든다.

또한, 리튬 이차 전지를 고온에서 방치하면 캐소드와 애노드의 표면에서 부반응에 의해 수소가스, 이산화탄소 또는 에틸렌 가스와 같은 가스가 발생하게 되거나 캐소드와 애노드가 부패는 현상이 일어나 전지의 두께가 증가하기도 한다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 휘발성 낮고 끓는점이 높은 비수계 유기용매를 사용하거나 유기 전해액에 비점이 높은 첨가제를 추가하여 고온에서의 유기 전해액 증기압을 낮추는 방법 및 애노드와 캐소드 표면에서 일어나는 부반응을 억제하여 부패는 현상을 방지할 수 있는 첨가제를 추가하는 방법 등이 제안되었다.

그러나 위에서 언급한 방법들은 전지가 부패는 현상은 어느 정도 해결하더라도 전지의 성능 및 전기화학적 특성이 나빠지게 되어 이를 보완할 수 있는 새로운 방법이 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 충전시에 발생하는 수소가스를 소비시킬 수 있는 애노드의 제조가 가능한 애노드 활물질 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기의 애노드 활물질 조성물을 이용하여 제조하므로써 충전시 발생하는 수소가스가 소비되어 전지 내부의 가스량이 감소되는 리튬 2차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명에서는 애노드 활물질, 도전제, 결합제, 용매 및 수소저장합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 애노드 활물질 조성물을 제공한다.

본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물에 있어서, 상기 수소저장합금은 애노드 활물질 조성물 총 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 3중량% 포함되는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물에 있어서, 상기 수소저장합금은 AB₂ 계열 또는 AB₃ 계열인 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물에 있어서, 상기 수소저장합금은 멀티페이스(multiphase)구조인 것이 바람직하다.

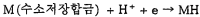
본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물에 있어서, 상기 수소저장합금의 입도는 200메쉬 이하인 것이 바람직하다.

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 집전체 상에 애노드 활물질층이 형성된 애노드; 집전체 상에 캐소드 활물질층이 형성된 캐소드; 양 전극간에 삽입되는 선택제이터; 및 유기용매와 리튬염으로 구성된 유기 전해액을 포함하는 리튬 2차 전지에 있어서,

상기 애노드 활물질층이 상술한 바와 같은 애노드 활물질 조성물에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지를 제공한다.

본 발명은 애노드 활물질, 도전제, 결합제 및 용매로 이루어진 통상적인 애노드 활물질 조성물에 수소저장합금을 더 첨가하여 애노드 활물질층을 형성시킴으로서 충전 또는 고온방치시 발생하는 수소가스와 애노드에서의 전자를 받아서 하기와 같은 반응식에 의하여 수소를 흡착하므로써 수소가스의 발생이 억제되어 전지내부의 가스량을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

반응식 1



본 발명에서 사용되는 "수소저장합금"이라는 용어는 일정한 조건, 예를 들어 일정한 수소 압력, 온도 등에서 수소를 가역적으로 흡수, 방출할 수 있는 기능성 재료를 의미한다. 수소저장합금은 이와 같은 가역적으로 수소를 흡수, 방출할 수 있는 특성을 이용하여 니켈수소전지, 하이트 펌프, 고순도 수소 가스의 정제 등에 응용되어 왔다.

현재까지 규명된 일반적인 수소저장합금은 발열형 금속을 A, 흡열형 금속을 B로 나타내면 다음과 같이 크게 AB계(예: TiFe, ZrNi), AB₂계(예: TiMn₂, ZrMn₂, ZrV₂, ErFe₂ 및 ZrNi₂), AB₅계(예: CaNi₅, LaNi₅ 및 MmNi₅, 여기서 M은 미수 메탈이라고 부르는 La 또는 Ce 등의 희토류 원소의 집합체를 말한다) 및 A₂B계(예: Ti₂Ni, Mg₂Ni 및 Mg₂Cu)로 분류된다.

상기 수소저장합금은 일반적으로 잉곳(ingot) 상태의 합금을 제조한 후, 소결공정과 분쇄공정을 순차적으로 거쳐 분말로 제조된다. 또한, 제조공정중 생성된 불순물이나 그 표면에 형성된 산화물로 인하여 초기 활성도가 낮아지는 것을 방지하기 위하여 분말화된 수소저장합금을 고온에서 알칼리 처리하여 활성화시키는 방법 또는 첨가제를 부가하여 활성화시키는 방법이 사용되고 있다.

이하, 본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물 및 리튬 2차 전지의 제조방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

먼저, 애노드 활물질 조성물을 제조하는 방법에 대하여 살펴보면, 전극 결합제를 용매에 용해한 다음, 여기에 수소저장합금을 부가하여 소정시간동안 격렬하게 교반한다. 여기에서 상기 전극 결합제로는 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드 -헥사플루오로프로필렌 코폴리머 등의 고분자를 사용하며, 또한, 용매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 그 용도로 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 디메틸포름아미드, 디메틸설포나이드, 메틸에틸케톤 등을 예로 들 수 있다.

상기 수소저장합금은 애노드 활물질 조성물 총 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 3중량% 포함되는 것이 바람직하다. 여기에서 상기 수소저장합금이 0.3중량% 미만 포함되었을 경우에는 충전시 발생하는 수소가스를 충분히 소비할 수 없으며, 3중량%를 초과하는 경우에는 애노드 활물질 용량이 상대적으로 감소되는 문제점이 발생한다.

또한, 상기 수소저장합금으로는 AB계열, A₂B, AB₂ 계열 또는 AB₅ 계열 모두 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 AB₂ 계열 또는 AB₅ 계열인 수소저장합금을 사용하는 것이다.

상기 수소저장합금의 구조와 입도는 특별한 제한을 받지 않으나, 멀티페이스(multiphase)구조이고, 입도가 200메쉬 이하인 것이 수소가스와 접촉면적이 넓어져 수소가스를 소비하는데 바람직하다.

이어서, 상기 결과물을 소정시간 동안 방치한 다음, 이를 여과지에 여과하여 불용성 물질을 걸러 제거해준다. 얻어진 여액은 애노드 활물질 및 도전제의 혼합물에 부가한 다음, 이를 충분히 혼합함으로써 애노드 활물질 조성물을 제조한다. 상기 애노드 활물질 및 도전제는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 애노드 활물질로는 카본, 그래파이트 등을 사용할 수 있고, 도전제로는 카본블랙, 아세틸렌블

택 등이 사용될 수 있다.

또한, 경우에 따라서는 상술한 애노드 활물질 및 도전체의 혼합물에 가스제를 더 부가하기도 한다. 여기에서 가스제로는 디부틸프탈레이트(DBP), 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트 등과 같은 전해액의 유기용매 성분들을 사용할 수 있다.

다음으로 본 발명에 따른 리튬 2차 전지의 제조방법을 살펴보기로 한다.

본 발명에 따른 리튬 2차 전지의 제조단계는 애노드 제조단계, 캐소드 제조단계, 세퍼레이터 제조단계, 전지 조립체 제조단계 및 유기 전해액 함침단계로 나눌 수 있는데, 애노드는 상술한 바와 같이 제조된 애노드 활물질 조성물을 구리 집전체상에 코팅 및 건조하여 애노드 활물질층을 형성시킴으로써 제조된다. 캐소드, 세퍼레이터, 전지 조립체 및 유기 전해액의 함침은 본 발명에 속하는 기술분야에 널리 알려진 통상적인 방법을 따르므로 간략하게 기술하기로 한다.

캐소드의 제조방법을 살펴보면, 유기용매에 결합제를 용해시키고, 이와 별도로 캐소드 활물질과 도전체를 건식 혼합하여 얻은 혼합물에 상기의 용액을 가지고 균일하게 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하고, 이를 집전체 상에 도포한 다음 건조하여 제조된다. 경우에 따라서는 캐소드 활물질과 도전체의 혼합물에 가스제를 더 부가할 수도 있다.

상기 도전체, 유기용매 및 결합제는 상술한 애노드 활물질 조성물의 제조시에 사용되는 것과 동일한 것을 사용할 수 있으며, 또한 캐소드 활물질로는 본 발명에 속하는 기술분야에서 통상적으로 사용하는 LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiCoO_2 등을 사용할 수 있고, 캐소드 집전체로는 알루미늄으로 이루어진 익스팬디드(expanded) 메탈, 펀치드(punched) 메탈, 호일이 사용될 수 있다.

다음으로, 세퍼레이터의 제조방법을 살펴보면, 결합제 및 무기 충전제, 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물을 제조한다. 경우에 따라서는 이 조성물에 가스제를 더 부가하기도 한다. 여기에서 결합제, 무기 충전제 및 용매는 본 발명에 속하는 기술분야에서 그 용도로써 통상 사용되는 물질이라면 특별하게 제한되지 않으며, 예를 들어 결합제로는 비닐클로라이드, 핵사플루오로프로필렌, 퍼플루오로알콕시, 핵사플루오로이소부텐 및 아크릴로니트릴로부터 선택된 단량체의 호모폴리머 또는 코폴리머, 또는 그의 혼합물을 사용할 수 있고, 무기 충전제로는 실리카와 알루미늄 등을 사용할 수 있고, 용매로는 아세톤과 테트라하이드로퓨란을 사용할 수 있다.

상기 세퍼레이터 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 세퍼레이터 필름을 얻는다. 또는 이 세퍼레이터 조성물을 별도의 지지체 상부에 캐스팅 및 열풍건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 세퍼레이터 필름을 얻기도 한다. 이 때 상기 지지체로는 유리판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 극판, 마일라 필름 등을 이용한다.

상술한 바와 같은 과정에 따라 얻어진 전극과 세퍼레이터를 적층하여 캐소드/세퍼레이터/애노드/세퍼레이터/캐소드의 순서대로 라미네이션하여 바이셀 구조를 만든다. 이어서, 가스제가 부가된 경우에는 가스제를 추출, 제거해야 하는 경우에는 에테르, 메탄올 등과 같은 유기용매를 이용하여 이렇게 얻어진 전지 구조체로부터 가스제를 제거해낸다.

상기 결과물에 알루미늄 탭, 구리 탭을 각각 용접시킨 다음, 전해액을 함침하면 본 발명에 따른 리튬 2차 전지가 완성된다.

상기 전해액은 리튬염과 유기용매로 이루어지는데, 리튬 2차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하다. 상기 유기용매로는 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트, γ -부티로락톤, 1,3-디옥솔란, 디메톡시에탄, 디메틸카보네이트, 메틸에틸 카보네이트 및 디에틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 디메틸설폭사이드 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르중에서 선택된 적어도 1종의 용매를 사용한다. 그리고 용매의 함량은 리튬 2차 전지에서 사용하는 통상적인 수준이다. 그리고 리튬염으로는 과염소산 리튬(LiClO_4), 사불화붕산 리튬(LiBF_4), 육불화인산 리튬(LiPF_6), 삼불화메탄올산 리튬(LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포네이트($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용하고 그 함량은 리튬 2차 전지에서 사용하는 통상적인 수준이다.

이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 하지만, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

폴리비닐리덴플루오라이드 8g을 NMP 92g에 용해한 다음, 이 혼합물에 LaNi_5 1g을 부가하고 2 내지 4시간 동안 격렬하게 교반시킨 다음, 이를 밀폐된 용기 안에서 10시간동안 서서히 교반시켜 결합제 용액을 준비하였다.

이어서, 상기 결합제 용액을 여과하여 불용성 물질을 제거해낸 다음, 여액을 애노드 활물질로서 메조카본파이버(MCF) 65g과 도전제 카본블랙 8g 및 가소제로서 디부틸프탈레이트 27g의 혼합물에 부가하고 이를 충분히 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 형성하였다.

상기 애노드 활물질 조성물 구리 익스펜디드 메탈상에 코팅 및 건조하여 애노드 전극판을 만들었다.

이와 별도로, 애노드 전극판 제조시 만든 결합제 용액을 여과하여 불용성 물질을 제거한 다음, 얻어진 여액을 이어서, 상기 결합제 용액을 여과하여 불용성 물질을 제거해낸 다음, 여액을 캐소드 활물질로서 LiCoO_2 65g과 도전제로서 카본블랙 10g 및 가소제로서 디부틸프탈레이트 25g의 혼합물에 부가한 다음, 이를 충분히 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 준비하였다.

상기 캐소드 활물질 조성물을 전처리된 알루미늄 익스펜디드 메탈상에 코팅 및 건조하여 캐소드 전극판을 만들었다.

이와 별도로, 비닐리덴플루오라이드-헥사프루오로프로필렌 코폴리머 8g을 NMP 92g에 용해한 결합제 용액을 여과하여 불용성 물질을 제거한 다음, 여액을 실리카 34g 및 디부틸프탈레이트 40g의 혼합물에 부가하고 이를 충분히 혼합하여 세퍼레이터 조성물을 형성하였다. 이 세퍼레이터 조성물을 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 극판에 캐스팅 및 건조한 다음, 이 PET 극판으로부터 박리하여 세퍼레이터 필름을 얻었다.

상기 과정에 따라 얻어진 캐소드 극판과 애노드 극판과 세퍼레이터를 캐소드/세퍼레이터/애노드/세퍼레이터/캐소드의 순서대로 라미네이션하여 바이셀 구조를 만들었다. 이어서, 에테르를 이용하여 이렇게 얻어진 바이셀 구조의 전지 구조체로부터 가소제를 추출, 제거하였다.

상기 결과물에 알루미늄 탭, 구리 탭을 용접시킨 다음, 전해액(Merck사, 1.5M LiPF_6 in 에틸렌카보네이트:디메틸카보네이트:디에틸카보네이트=3:3:4)을 3시간동안 침침시킴으로써 리튬 2차 전지를 완성하였다.

실시예 2

애노드 활물질 조성물 제조시 LaNi_5 의 양을 1.5g으로 변경시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

실시예 3

애노드 활물질 조성물 제조시 LaNi_5 대신에 CaNi_5 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

실시예 4

애노드 활물질 조성물 제조시 LaNi_5 대신에 TiMn_2 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

실시예 5

애노드 활물질 조성을 제조시 LaNi_5 대신에 ZrV_2 를 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

비교예 1

애노드 활물질 조성을 제조시에 LaNi_5 를 부가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 2차 전지를 제조하였다.

상기 실시예 1 - 5 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 2차 전지를 1차 화성후 진공조건하에서 가스를 제거한 후 전지의 무게를 측정하고, 그리고 나서 전지를 85°C 에서 방치한 후 무게를 측정하여 그 결과를 표 1에 나타냈다.

[표 1]

	시험전 무게	시험 후 무게	무게의 변화량
실시예 1	4.02	4.11	2.24%
실시예 2	4.01	4.07	1.50%
실시예 3	4.04	4.15	2.72%
실시예 4	3.99	4.08	2.26%
실시예 5	4.01	4.13	2.99%
비교예 1	4.02	4.52	12.435

이상에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 전지는 무게의 변화량이 약 2 내지 3%인데 비하여, 비교예 1의 전지는 12.435%로서 본 발명에 따른 전지보다 월등히 큰 것을 알 수 있었다.

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 따른 애노드 활물질 조성물로 제조된 애노드를 구비하는 리튬 2차 전지는 수소저장합금에 의해 고온방지 또는 충전시에 발생하는 수소가스가 소비되어 전지의 스웰링 현상을 억제시킬 수 있다.

본 발명의 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

애노드 활물질, 도전제, 결합제, 용매 및 수소저장합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 애노드 활물질 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 수소저장합금이 애노드 활물질 조성을 총 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 3중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 애노드 활물질 조성물

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 수소저장합금이 AB_2 계열 또는 AB_5 계열인 것을 특징으로 하는 애노드 활물질 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 수소저장합금이 멀티페이스(multiphase)구조인 것을 특징으로 하는 에노드 활물질 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 수소저장합금의 입도가 200메쉬 이하인 것을 특징으로 하는 에노드 활물질 조성물.

청구항 6.

집전체 상에 에노드 활물질층이 형성된 에노드;

집전체 상에 캐소드 활물질층이 형성된 캐소드;

양 전극간에 삽입되는 세퍼레이터; 및

유기용매와 리튬염으로 구성된 유기 전해액을 포함하는 리튬 2차 전지에 있어서,

상기 에노드 활물질층이 제 1항 내지 5항 중 어느 한 항의 에노드 활물질 조성물에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.